

Beiträge zur Kenntnis
von para-Aethyltoluol.

Dr. ing. Béla Redlich.

Beiträge zur Kenntniss von para-Aethyltoluol.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines Doktors der tech-
nischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte
Dissertation.



Vorgelegt von
Béla Redlich, Diplom-Ingenieur
aus Budapest.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1910.

München 1911.

Druck von E. Janich, Gabelsbergerstr. 76.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde im Chemisch-technischen
Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu
München, auf Anregung und unter Leitung des Herrn
Prof. **Dr. Gustav Schultz** ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Gustav Schultz, für sein gütiges Wohlwollen und
für das mir und meinen Studien stets entgegengebrachte
Interesse, danke ich herzlichst an aller erster Stelle.

Einleitung.

Der Steinkohlenteer, welcher vor einem Jahrhundert als lästiges Nebenprodukt der Gasfabrikation und Kokerei betrachtet wurde, bildet heutzutage eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Darstellung der meisten aromatischen Verbindungen. Anfangs benützte man den Teer hauptsächlich als Anstrich für Holz und Stein, zur Herstellung von Dachpappe und zur Rußfabrikation. Der erste Vorschlag, den Teer zu destillieren, wurde im Jahre 1815 von Accum¹⁾ gegeben. Schon einige Jahre später wurde eine Teerdestillerie errichtet, wobei die niedrig siedenden Fraktionen auf Fleckwasser und Mirbanöl verarbeitet wurden, während die Schweröle zur Imprägnierung von Holz dienten.

Den hohen Wert des Teers erkannte man erst nach der Entdeckung des Anilinfarbstoffes Mauvein durch W. H. Perkin, wobei das für diesen Farbstoff nötige Rohmaterial erstmals aus Teer gewonnen wurde. Der Teer wurde seit dieser Zeit sorgfältig fraktioniert und die einzelnen Destillate getrennt in den Handel gebracht, wodurch die wissenschaftliche Untersuchung bedeutend erleichtert wurde. Die Bestandteile des Teers wurden in grundlegenden Arbeiten von A. W. Hofmann, Mansfield, Kekulé, Fittig und Beilstein eingehend untersucht, dabei vor allem die Natur der aromatischen Verbindungen genau erforscht, und damit der Grund zu dem späteren gewaltigen Aufblühen der Farbenindustrie gelegt.

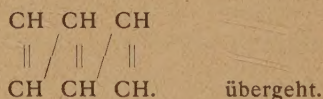
Der Steinkohlenteer liefert nicht allein das Rohmaterial für die Anilinfarbstoffe, er dient vor allem auch zur Bereitung des Naphtalins und Anthracens, welche in den höher siedenden Fraktionen reichlich vorhanden sind und ebenfalls zur Darstellung wichtiger Farbstoffe dienen. Später isolierte man von den Bestandteilen des Teer ferner

1) Praktische Abhandlung über die Gasbeleuchtung.

das für die Technik wichtige Chinolin¹⁾, Carbazol und Phenantren. Wenngleich auf dem Gebiete der Steinkohlenteer-Forschung im Laufe des letzten Jahrhunderts hervorragende Errungenschaften zu verzeichnen sind und die für die Technik wichtigsten Körper daraus gewonnen werden konnten, ist es trotzdem nicht gelungen, über die Zusammensetzung des Teers vollständige Klarheit zu schaffen.

Auch über die Bildung des Steinkohlenteers und seiner aromatischen Verbindungen läßt sich nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse keine befriedigende Erklärung geben. Nach den heutigen Anschauungen ist die Aufbauungstheorie durch pyrogene Reaktionen von Berthelot nicht mehr allein maßgebend. Dafür gewinnt die sogenannte Abbautheorie an Boden, welche in den Steinkohlen komplizierte Verbindungen voraussetzt, aus denen durch tiefgehende Spaltung die aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die Theorie der pyrogenen Reaktionen ist darin begründet, daß es Berthelot²⁾ gelungen ist, aus Acetylen durch Erhitzen in rotglühenden Röhren Benzol herzustellen. Berthelot erklärt demzufolge die Entstehung des Benzols dadurch, daß bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erst Acetylen entsteht, welches durch Condensation in Benzol



Unterstützt hat ihn in dieser Anschauung die Tatsache, daß Acetylen tatsächlich unter den begleitenden Produkten des Steinkohlenteers vorkommt.

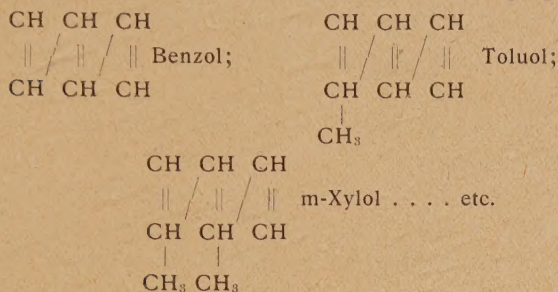
O Jakobsen³⁾ unterstützt diese Anschauung, indem er noch weiter geht und sagt, daß die Entstehung sämtlicher in den Teerölen enthaltener Benzolhomologen in ähnlicher Weise wie die des Benzols gedacht werden kann, wenn man annimmt, daß sich an ihrer Synthese außer Acetylen noch sein nächsthöheres Homologe, das Allylen beteiligt.

1) Wird für medizinische Zwecke stets künstlich hergestellt.

2) Ann. Chim. phys. 1866 IV 9, 413 — 1867 IV 121 — 1869 IV 16, 143 — 1877 V 10, 169.

3) B. 10, 853

Nach Jakobsen sind dann sieben Condensationsvorgänge möglich.



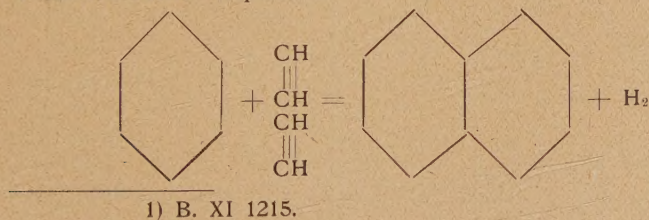
Durch diese Hypothese läßt sich Jakobsen zu falschen Schlüssen verleiten, er behauptet nämlich:

1. daß außer Benzol nur solche Homologe desselben im Teeröl auftreten können, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen. Diese Anschauung wurde durch Auffindung von Aethylbenzol im Teeröl widerlegt.
2. daß die im Teeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten.

Diese Folgerung wurde durch die Entdeckung des Durols (Tetramethylbenzol) im Teeröl hinfällig.

Daß man Allylen unter den gasförmigen Produkten, welche gleichzeitig mit den Kohlenwasserstoffen gebildet werden, nicht gefunden hat, erklärt Jakobsen dadurch, daß dieser Körper sich viel leichter condensieren läßt als Acetylen und in kleinen Mengen neben Acetylen schwer zu erkennen ist.

Analog wie Berthelot und Jakobsen die Entstehung von Benzol und seiner Homologen erklären, erklärt Anschütz¹⁾ die Entstehung von Naphtalin, Phenanthren und Anthracen auf folgende Weise: Lagern sich zwei Moleküle Acetylen an ein Molekül Benzol, so entsteht unter Wasserstoffaustritt Naphtalin.



Wiederholt sich die Anlagerung von Acetylen an Naphtalin, so entsteht entweder Phenanthren oder Anthracen. Anschütz glaubt trotzdem nicht an die Entstehung von Anthracen durch diese Naphtalin-Acetylen Anlagerung, vielmehr hält er es für wahrscheinlich, daß ein Teil des Anthracens seine Anwesenheit im Teeröl einer Diorthotoluol-Toluol Condensation verdankt.

Gegenüber den Anschauungen von Berthelot, Jacobsen und Anschütz lassen sich auf Grund der Arbeiten von Lewis (Chemiker Zeitung 1892 S. 384), Bunte (Journal für Gasbeleuchtung 1886 S. 595), Haber (B. 1896 S. 2691) und speziell der Arbeiten von Krämer und Spilker folgende Tatsachen feststellen:

Die Hauptmenge der gasförmigen Produkte bei der trockenen Destillation der Steinkohle besteht aus Methan und Wasserstoff. Dagegen entsteht nur wenig Acetylen und die erstgenannten Gase haben auf die Bildung von Acetylen keinen Einfluß. Haber hat ferner festgestellt, daß die Bindung C—H stärker ist, als die Bindung C—C, daß also eine Wasserstoffabspaltung zwecks Polymerisierung von Acetylen weniger zu erwarten ist, als eine Spaltung von zwei oder mehr Kohlenstoffbindungen in den im Steinkohlenteer vorhandenen komplizierten Verbindungen. Nach den Ergebnissen der oben genannten Arbeiten sollen diese Kohlenwasserstoffe des Teeröls durch Spaltung von komplizierten Verbindungen oder durch Condensation dieser Spaltungsstücke entstanden sein.

Folgende Tabelle (G. Schultz, Steinkohlenteer) zeigt die bisher im Steinkohlenteer aufgefundenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bis zum Anthracen mit deren wichtigsten physikalischen Constanten:

N a m e	Formel	Schmelzpunkt Grad C.	Siedepunkt Grad C.
Benzol	C_6H_6	4·5°	81°
Toluol	C_7H_8	flüssig	111°
Aethylbenzol	C_8H_{10}	„	136°
p. Xylol	C_8H_{10}	15°	137°
m. Xylol	C_8H_{10}	flüssig	139°
o. Xylol	C_8H_{10}	„	141°
Mesitylen	C_9H_{12}	„	163°
ps. Cumol	C_9H_{12}	„	169·5°

N a m e	Formel	Schmelzpunkt Grad C.	Siedepunkt Grad C.
Hemellithol	C_9H_{12}	flüssig	175°
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81°	196°
Styrol	C_8H_{10}	flüssig	145°
Inden	C_9H_8	„	178—180°
Naphtalin	$C_{10}H_8$	79°	218°
Naphtalindihydrür	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210°
α -Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	—18°	243°
β -Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	32·5°	241—242°
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	264°
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	70·5°	254°
Acennaphten	$C_{12}H_{10}$	95°	277—278°
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113°	295°
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	über 360°

Vom Typus C_8H_{10} sind in dieser Tabelle sämtliche Kohlenwasserstoffe vorhanden. Dagegen fehlen vom Typus C_9H_{12} die drei isomeren Aethyltoluole und die zwei Propylbenzole. Es ist kein Grund vorhanden warum die genannten Kohlenwasserstoffe nicht im Steinkohlenteer vorkommen sollen, umsomehr da die Entstehungstheorie der Kohlenwasserstoffe im Teeröle deren Vorhandensein nicht ausschließt.

Die zwischen 140°—170° siedenden Anteile der Solvent-Naphta wurden daher im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule von Perl (Inaug. Dissert. 1909) einer näheren Untersuchung unterzogen und tatsächlich gelang es, ortho-, meta-, para-Aethyltoluol und normal-Propylbenzol aus dieser Fraktion zu isolieren. Das Cumol (Isopropylbenzol) konnte noch nicht vorgefunden werden obwohl dessen Vorkommen im Steinkohlenteer sehr wahrscheinlich ist.

Demnach kann man obige Tabelle folgendermaßen ergänzen:

N a m e	Formel	Schmelzpunkt Grad C.	Siedepunkt Grad C.
O.-Xylol	C_8H_{10}	flüssig	141°
norm. Propylbenzol	C_9H_{12}	„	158·5°
O.-Aethyltoluol	C_9H_{12}	„	158—159°
m-Aethyltoluol	C_9H_{12}	„	159°
p.-Aethyltoluol	C_9H_{12}	„	161—162°
Mesitylen	C_9H_{12}	—59·6	164°

Die Identifizierung dieser Kohlenwasserstoffe bereitete große Schwierigkeiten, da die drei Aethyltoluole, hauptsächlich das para-Aethyltoluol bis jetzt nicht näher untersucht worden waren.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der synthetischen Darstellung von p-Aethyltoluol und seiner wichtigeren bisher unbekannten Verbindungen.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über p-Aethyltoluol und seine Isomeren gegeben.

Propylbenzol (Siedepunkt $158 \cdot 5^\circ$). $C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2-CH_3$.

Nach P. Geworene (Compt. rend. 116, 1065—67) entsteht aus Benzol, Propylbromid und Aluminiumchlorid, normales und iso-Propylbenzol. Heise (Ber. 24, 768) fand, daß nur norm.-Propylbenzol gebildet wird, wenn die Reaktion bei 0° verläuft. Konowalow (B. 27, 457) gelangte bei seinen Untersuchungen zum gleichen Resultat. Vispek und Zuber (Ann. 218, 374) erhielten n-Propylbenzol, durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Allylchlorid und Benzol, Silva (Bull. Soc. Chim. Paris 43, 318) durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Propylenbromid und Benzol.

Heise (Ann. 270, 164) und Fittig (Ann. 249, 324) stellten n-Propylbenzol, aus Brombenzol, Jodpropyl und Natrium dar, Paterno und Spien (B. 10, 294) erhielten n-Propylbenzol aus Zinkaethyl und Benzylchlorid.

Nach Schuhowski (B. 27, 297) bildet sich n-Propylbenzol beim Kochen von Allylbromid, Benzol und Zinkstaub, als Nebenprodukt entsteht Diphenylpropan.

Bamberger und Williamson (B. 27, 1477) fanden das n-Propylbenzol unter den Reduktionsprodukten des Tetrahydrochinolins.

Klages (B. 36, 622) erhielt Propylbenzol, indem er nach Grignard Aethylphenylcarbinol, und daraus Propenylbenzol darstellte, welches er dann mit Natrium und Alkohol zu Propylbenzol reduzierte.

Bodroux (Compt. rend. de l'Acad. d. sc. 125, 155—157) ließ bei Gegenwart von $AlCl_3$ Trimethylenbromid auf Benzol einwirken, wobei neben sym-Diphenylpropan auch Propylbenzol entstand.

Cumol (Isopropylbenzol) Siedepunkt 153° .

Die älteste Darstellungsmethode ist die von Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 88). Diese Forscher erhielten durch Destillieren von Cuminsäure mit Kalk einen Kohlenwasserstoff, den sie Cumin nannten

Jakobsen (B. 12. 429) und R. Meyer (Ann. 220. 27) stellten auf gleichem Wege Cumol unter Zusatz von Eisenspänen dar.

Gustavson (B. 11. 1251) erhielt Cumol nach der Friedel-Craftschen Synthese indem er Al Br_3 auf eine Mischung von Benzol und Propylbromid einwirken ließ.

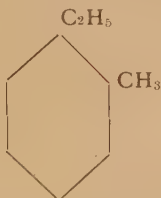
Jakobsen (B. 8. 1260) gelangte zum Cumol nach der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isopropyljodid und Brombenzol. Als Lösungsmittel diente wasserfreier Aether.

Liebmann (B. 13. 46) löste Benzalchlorid in wasserfreiem Aether und setzte dazu Zinkmethyl. Nach zwölfstündigem schwachen Erhitzen des Gemisches entstand Cumol.

Widmann (B. 24. 434) untersuchte die Umlagerung von Propylbenzol in Isopropylbenzol.

Klages (B. 35. 2640 u. 3507) erhielt Cumol durch Reduktion von Methorinylbenzol.

Ortho-Aethyltoluol. Siedepunkt 159^0 . $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

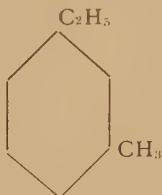


Claus und Mann (B. 18, 1121) erhielten diesen Körper mittels der Fittig'schen Synthese aus o-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium.

Georges Darzeus (C. r. de l'Acad. d. sc. 139, 868—70) erhielt O-Aethyltoluol, wie auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung aromatischer Ketone durch reduziertes Nickel.



Meta-Aethyltoluol. Siedepunkt 159^0 . $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.



Wroblowski (Ann. 192, 198) erhielt m-Aethyltoluol nach der Fittig'schen Synthese aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium.

Ciamician (B. 11. 270) erhielt m-Aethyltoluol durch Verreiben von Abiltinsäure mit der zehnfachen Menge Zinkstaubs und folgende Reduktion mit Wasserstoff im Verbrennungsrohre. Ciamician (Monatshefte 1, 193) erhielt m-Aethyltoluol neben p-Aethyltoluol durch Reduktion von Aldehydharz.

Lippmann (B. 31, 677) fand im Rübensafte ein Harz welches mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom reduziert m-Aethyltoluol liefert.

Para-Aethyltoluol. Siedepunkt 161—162°. $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.



Jannasch und Dickmann (B. 7. 1513) erhielten mittels der Fittig'schen Synthese p-Aethyltoluol aus p-Bromtoluol, Bromäthyl und Natrium, ebenso Bayrac (Bull. soc. chim. 13. 889—94) Auch Defren (B. 28. 2649) arbeitete nach der Fittig'schen Synthese, verwendete aber statt Bromäthyl Jodaethyl.

Anschütz und Romig (B. 18, 662) ließen $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol einwirken; dabei entstand als Hauptprodukt Ditolylaethan, als Nebenprodukt Tetramethylantracenyhydrür und p-Aethyltoluol.

Georges Darseus (Acad. des sciences 139, 868—70) fand in der Hydrierung aromatischer Ketone mittels reduzierten Nickels eine neue Methode zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe. So erhielt er aus p-Kresylketon, p-Aethyltoluol.

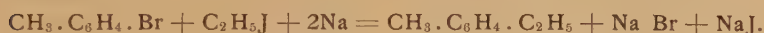
Nach Klages und Keil (B. 36, 1637) liefert p-Acetolol beim Behandeln mit Natrium und Alkohol 1-Methyl, 4-Aethylol-Benzol. Daraus wurde das Chlorid und aus diesem wiederum das Pyridinsalz dargestellt. Erhitzte man letzteres fünf Stunden mit überschüssigem Pyridin auf 120° so entstand p-Methylvinylbenzol, welches bei der Reduktion in p-Aethyltoluol überging.

Anwers und Keil (B. 36, 1874) erhielten p-Aethyltoluol durch Reduktion der cyclischen Ketone, welche aus Chloroform und Phenol hergestellt wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Aethyltoluol.

Die Darstellung des p-Aethyltoluols erfolgte nach der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von p-Bromtoluol und Aethyljodid auf Natrium.



Die Reaktion verläuft in Wirklichkeit nicht glatt nach dieser Formel: die Ausbeute an reinem p-Aethyltoluol ist nur sehr gering, dafür gehen eine Reihe von Nebenreaktionen vor sich, deren Verlauf teilweise noch nicht bekannt ist.

Da zur guten Durchführung der Fittig'schen Synthese die Reinheit des Ausgangsmaterials eine sehr wichtige Rolle spielt mußte vor allem ein größeres Quantum reines p-Bromtoluol beschafft werden.

Zunächst versuchte ich Toluol dierekt zu bromieren. Zu diesem Zwecke versetzte ich 60 gr Toluol in einem mit Kühler versehenen Rundkolben tropfenweise unter starker Kühlung mit der theoretischen Menge von 87 g Brom. Als Bromüberträger dienten hierbei Eisenspäne. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde das Gemisch gelinde erwärmt und endlich das Reaktionsprodukt in eine Vorlage abdestilliert. Das Oel wurde mit Natronlauge abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des Bromtoluols ging zwischen 175—186° über. Bei wiederholter Rektifikation wurde der bei 180—186° übergehende Anteil als reines Bromtoluol gesondert aufgefangen.

Hübner und Wallach (Ann. 154. 293) zeigten, dass auf diese Weise dargestelltes Bromtoluol aus einem Gemisch von isomerem Ortho- und para-Bromtoluol besteht. Sie fanden nämlich, daß das rohe Bromtoluol mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure behandelt, davon nur teilweise aufgenommen wird. Der von der Schwefelsäure

nicht angenommene Anteil erstarrte bei geringer Abkühlung zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 28–29° gelegen ist. Wurde dieses feste Bromtoluol mit Chromsäure oxydiert, so entstand eine Säure vom Schmelzpunkt 230°, welche im wesentlichen para-Brombenzoesäure vorstellte. Das feste Bromtoluol war daher p-Bromtoluol. Der von der Schwefelsäure aufgenommene Anteil bestand aus flüssigem Bromtoluol, welches Hübner und Wallach als ortho-Bromtoluol kennzeichneten.

Louguinine (B. 4. 514) charakterisierte die beiden isomeren Bromtoluole durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natrium. Um eine Trennung der beiden Isomeren zu bewirken, ließ ich das rohe Bromtoluol in einer starken Kältemischung (3 Teile Eis und 1 Teil Kochsalz) ausfrieren. Das p-Bromtoluol wurde bald fest, löste sich aber bei Zimmertemperatur in dem Ortho-Bromtoluol wieder auf. Die Trennung ließ sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nicht durchführen; um dieselbe dennoch zu ermöglichen, gab ich die ausgefrorene Masse in eine Presse, welche sich ebenfalls in einer Kältemischung befand und in der Tat glückte auf diese Weise die Trennung des flüssigen von dem festen Bromtoluol befriedigender Weise. Um das p-Bromtoluol von den letzten Spuren anhaftender flüssiger Produkte zu befreien, wiederholte ich das Auspressen mehrmals und trocknete endlich die Krystalle auf Tontellern. Das so erhaltene p-Bromtoluol schmilzt nicht mehr bei Zimmertemperatur; sein Schmelzpunkt liegt bei 28–29°.

Dieses Verfahren liefert zwar ein Produkt, welche für die Fittigsche Synthese Verwendung finden könnte, jedoch sind die Ausbeuten viel zu gering; außerdem ist die Methode kostspielig, umständlich und keineswegs absolut verlässlich. Ich sah mich daher veranlaßt, die benötigten größeren Mengen reinen Bromtoluols auf einem anderen Wege darzustellen.

Gute Ausbeuten liefert das Verfahren von Gattermann (B. XXIII, 1218), nach welchem in der Folge gearbeitet wurde. Nach der Vorschrift dieses Forschners wurden 36 gr Toluidin in einer Mischung von 150 g H₂SO₄ und 349 g Wasser gelöst, und die Lösung durch Einwerfen einiger Eisstückchen gekühlt. Das entstandene p-Toluidinsulfat wurde mit einer wässrigen Lösung von 27 g Natriumnitrit diazotiert. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, das Gemisch nach

Eintragen des Nitrits einige Zeit stehen zu lassen, da sich Toluidinsulfat schwerer diazotieren läßt als das salzsaure Salz. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde eine wässrige Lösung von 140 gr Bromkalium dann unter ständigem Umrühren 46 gr reines Kupfer eingetragen, welches nach Angabe von Gattermann (B. XXIII. 1218) bereitet worden war. Dabei stieg das Kupfer unter starker Stickstoffentwicklung an die Oberfläche der Flüssigkeit und setzte sich erst nach Ablauf einiger Stunden mit dem gebildeten Bromtoluol zu Boden. Die obere Flüssigkeit wurde abgegossen und das Kupfer mit dem Oel der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging das p-Bromtoluol mit den Wasserdämpfen leicht über und schied sich teilweise schon im Kühler krystallinisch ab. Das rohe Produkt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Abgesehen von wenig Vorlauf vom Siedepunkt 140—180° ging die Hauptmenge zwischen 180—188° über. Bei mehrmaliger Wiederholung der Rektifizierung stellte sich der Siedepunkt des p-Bromtoluols auf 185—186°. Das Produkt war bei dieser Temperatur ein farbloses Oel von charakteristischem Geruch, welches bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen Krystallmasse (Sch. P. 28—29°) erstarrte.

Die Ausbeute an reinem p-Bromtoluol betrug 18 gr, d. i. 31,4 % der Theorie.

In der Folge wurden nach der beschriebenen Methode größere Mengen der Ausgangsmaterialien auf einmal verarbeitet: 250 g p-Toluidin wurden in einem großen Stutzen in 1048 g Schwefelsäure und 2419 g Wasser gelöst. Das p-Toluidinsulfat wurde mit 175 g Natriumnitrit in wässriger Lösung diazotiert, sodann eine Lösung von 968 g Kaliumbromid zugegeben und das Diazoniumsalz mit 325 g Kupfer zersetzt. Die Ausbeute an reinem Bromtoluol vom Schmelzpunkt 28—29° und vom Siedepunkt 185—186° betrug nach zweimaliger fraktionierter Destillation 130 g, d. i. 32,6 % der Theorie.

Da die Diazoniumverbindung sich sehr leicht zersetzt, wurde für starke Kühlung nicht nur der Lösung des p-Toluidinsulfates sondern auch der Natriumnitritlösung Sorge getragen. Die Zugabe der gekühlten Natriumnitritlösung erfolgte tropfenweise und unter ständigem Durchmischen der Reaktionsflüssigkeit mittels Rührwerkes.

Von großer Wichtigkeit ist es, daß das Kupfer ganz frei von

Zink ist, da schon bei Gegenwart von Spuren Zinks die Ausbeute verringert wird. Bei Anwendung solcher Maßregeln gelang es, aus 250 g p-Toluidin 150 g p-Bromtoluol darzustellen also 38 % der berechneten Ausbeute.

Nachdem 500 g reines p-Bromtoluol nach dem angegebenen Verfahren hergestellt waren, konnte mit der Darstellung des p-Aethyltoluols mittels der Fittig'schen Synthese begonnen werden.

Versuch I.

In einem mit Kühler verbundenen Rundkolben von $\frac{1}{2}$ L'ter Inhalt wurden 30 g fein geschnittenes Natrium mit 100 ccm Aether (Alkohol- und Wasserfrei) übergossen.

Nach zweistündigem Stehen war der Aether durch das Natrium vollständig getrocknet, was man daran erkennen konnte, daß keine wellenförmigen Bewegungen der Flüssigkeit mehr stattfanden. Als dann wurden durch das Kühlrohr ein Gemisch von 50 g p-Bromtoluol und 50 g Jodaethyl in den Kolben gegossen. Als bald entstand eine heftige Reaktion und der Kolbeninhalt begann lebhaft zu sieden.

Die Reaktion wurde durch Kühlung des Kolbens unter fließendem Wasser gemildert und nach etwa zwölf Stunden, wenn alles Natrium sich als graues Pulver am Boden abgesetzt hatte, als beendet angesehen. Ueber dem Bodensatz befand sich die aetherische Lösung des Aethyltoluols. Der Aether wurde abdestilliert, der Kolben sodann mit einem langen Kühlrohr verbunden, in schräger Stellung an dem äußersten Teile des Halses freischwebend in einer Klammer eingespannt, das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Erhitzen mit einer großen leuchtenden Flamme von Natriumbromid, Natriumjodid und unverändertem Natrium abdestilliert und sodann der fraktionierten Destillation unterworfen. Erst ging dabei noch etwas Aether über, dann folgte eine Fraktion von 110°, welche aus regeneriertem Toluol bestand; die höher siedenden Fraktionen wurden gesondert aufgefangen:

Fraktion I von 120—130°

Fraktion II von 130—155°

Fraktion III von 155—165°

Fraktion IV von 165—270°.

Nach Abdestillieren der beiden ersten Fraktionen nahm die Flüssigkeit eine prachtvolle blauschillernde Farbe an.

Die Fraktionen zwischen 120—155° wurden nicht näher untersucht. Dagegen wurde der zwischen 155—165° übergehende Anteil einer mehrmaligen Fraktionierung unterzogen und es glückte schließlich ein Produkt vom S. P. 161—162° zu isolieren, welches wie später bewiesen werden soll, aus reinem p-Aethyltoluol bestand.

Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 4,5 g d. i. 13 % der theoretischen.

Aus der Fraktion 165—270° krystallisierten nach mehrtägigem Stehen schön ausgebildete, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 117° bis 118° aus, welcher dem festen Ditolyl zukommt. Der nicht krystallisierende Rückstand hatte den Siedepunkt 278°—281°, welcher dem flüssigen Ditolyl zukommt. Auch Louguinine (B. 4. 514) beobachtete das Entstehen dieser beiden Ditolye bei Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluol. Die Ursache an der erhaltenen schlechten Ausbeute mußte wohl darin zu suchen sein, daß der Verlauf der Reaktion ein zu heftiger war, wobei viel Toluol regeneriert wurde und eine relativ große Menge hochsiedenden Anteils (165 bis 270°) entstand. Um die Reaktion zu mäßigen wurde in folgendem Versuch als Lösungsmittel statt Aether, wasserfreies Benzol verwendet.

Versuch II.

30 g fein geschnittenes Natrium wurden mit 100 ccm Benzol übergossen und 2 Stunden stehen gelassen bis das Benzol durch Natrium vollständig getrocknet war. Hierauf erfolgte Zusatz eines Gemisches von 50 g Bromtoluol und 50 g Aethyljodid durch das Kühlrohr.

Es trat im Gegensatz zu vorigem Versuche nur eine schwache Reaktion ein und das Natrium war nach 3 Stunden noch nicht merklich zersetzt. Nach 12 Stunden erscheinen die Kanten des Natrium zwar grau, aber noch immer nicht in Pulver zerfallen. Ganz beendet war die Reaktion erst nach 3 Tagen. Das Benzol wurde abdestilliert und das Reaktionsprodukt wie beim Versuch I weiter verarbeitet.

Bei der fraktionierten Destillation wurde ebenfalls regeneriertes Toluol nachgewiesen, aber weniger wie beim vorhergehenden Versuch. Auch war die Menge des bis 155° übergehenden Anteils geringer.

Die Ausbeute an reinem Aethyltoluol betrug 6 g, d. i. 17,6 % der theoretischen oder 4,6 % mehr wie beim ersten Versuch.

In der Tat wurde also durch Verwendung von Benzol als Lösungsmittel und die dadurch bedingte Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit eine bessere Ausbeute erzielt. Die beiden Ditolyle konnten auch bei Versuch II isoliert werden.

Jannasch und Dickmann (B. 7. 1519) warnen davor, eine größere Menge von p-Bromtoluol auf einmal zu zersetzen, weil dadurch die Ausbeute an Kohlenwasserstoff vermindert werde. Günstigere Resultate erhalte man bei Anwendung von 25—30 g p-Bromtoluol.

Versuch III.

Nach Jannasch und Dickmann's (B. 7. 1519) Angaben ließ ich statt 50 g nur 30 g p-Bromtoluol mit gleichbleibenden Mengen Natrium und Aethyljodid in Reaktion treten. Als Lösungsmittel diente wiederum Benzol. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah auf demselben Wege, wie bei den Versuchen I bezw. II.

Die Ausbeute an reinem p-Aethyltoluol betrug 7,0 g, d. i. 20,5 % der Theorie, hatte also in der Tat infolge der Verminderung der angewandten Menge von Bromtoluol eine beträchtliche Steigerung erfahren. Auch bei diesem Versuch entstanden als Nebenprodukte Toluol, eine Mittelfraktion von 120—155° und die beiden isomeren Ditolyle.

Weitere Mengen von p-Aethyltoluol wurden dargestellt, indem mehrere Kolben welche mit je 30 g p-Bromtoluol, 30 g Jodäthyl und 18 g Natrium in Benzollösung beschickt waren, mit einem gemeinsamen Kühler verbunden wurden. Die Reaktionsprodukte wurden vereinigt so, daß die Fraktionierung in größeren Mengen vorgenommen werden konnte, wodurch auch größere Verluste vermieden wurden.

Aus 500 g p-Bromtoluol wurden auf diese Weise 80 g p-Aethyltoluol gewonnen.

Verbrennung.

Angewandte Substanzmenge	0,1232 g
Gewogene Menge CO ₂	0,4055 g
Gewogene Menge H ₂ O	0,1098 g
Berechnet für C ₉ H ₁₂	Gefunden
90 % C	89,77 % C
10 % H	9,9 % H

Strukturbeweis.

Das Oel wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert und daraus

Terephthalsäure erhalten. Dem p-Aethyltoluol kommt daher folgende Strukturformel zu:

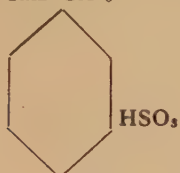


Sulfurierung des p-Aethyltoluols.

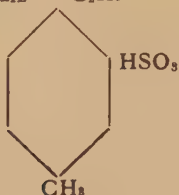
Defren (B. 28. 2649) sulfurierte p-Aethyltoluol, indem er das Oel mit einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure erhitzte. Von der erhaltenen p-Aethyltoluolsulfosäure stellte Defren durch Umsetzen mit Bariumcarbonat das Bariumsalz, welches in Wasser leicht löslich war und aus diesem das Natriumsalz her. Letzteres gab mit Phosphorpentachlorid das p-Aethyltoluolsulfochlorid, welches durch Behandlung mit Amoniumcarbonat in Sulfamid überging. Den Schmelzpunkt des p-Aethyltoluolsulfamids gibt Defren nicht an.

Bayrac (Bull. Soc. chim. 13, 889—94) erhielt p-Aethyltoluolsulfosäure, indem er p-Aethyltoluol mit $2\frac{1}{2}$ Gewichtsteilen conc. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Die wässrige Lösung der Sulfosäure übersättigte er mit Bariumcarbonat und dampfte dieselbe sodann auf dem Wasserbade ein. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt er zwei Bariumsalze:

das α Salz C_2H_5



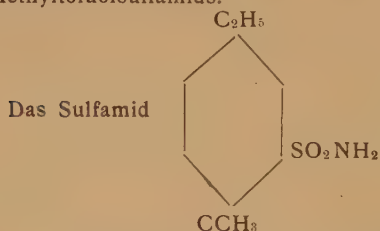
CH_3 welches in Prismen
und das β Salz C_2H_5



welches in Nadeln krystallisierte. Das β Salz entstand nur in ganz geringer Menge.

Verfasser erhielt p-Aethyltoluolsulfosäure aus synthetisch dargestelltem reinem p-Aethyltoluol, welches mit conc. Schwefelsäure mit einem Zusatz von 10% rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang in der Wärme turbinirt wurde. Die Sulfosäure wurde mit Wasser stark verdünnt und in der Siedehitze durch Zusatz von Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt. Die Lösung des Bariumsalzes wurde von dem abgeschiedenen Schwerspat abfiltrirt, mit Natriumcarbonat in möglichst geringem Ueberschuß versetzt, von ausgefallenem Bariumcarbonat durch Filtration getrennt und endlich die erhaltene Lösung der Natriumsalze auf dem Wasserbade eingengt. Beim Erkalten krystallisierte das Natriumsalz der p-Aethyltoluolsulfosäure in schön ausgebildeten glänzenden Krystallen aus. Dasselbe wurde mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid und dieses mit Amoniumcarbonat in das Sulfamid des p-Aethyltoluols übergeführt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt des p-Aethyltoluolsulfamids bestimmt; derselbe liegt bei 70°.

Diese Zahl stimmt überein mit dem Schmelzpunkt des von Perl (Dissertation, München 1909) aus dem Steinkohlenteer isolierten p-Aethyltoluolsulfamids.



ist leicht löslich in Alkohol,
Aether und heissem Wasser.

Schwefelbestimmung im Sulfamid.

Angewandte Substanz:	0.2246 g
Gewogenes Ba SO ₄ :	0.2599 g
Berechnet für C ₉ H ₁₁ SO ₂ N	Gefunden
16,1 % S.	15,8%, S.

Nitrierung des p-Aethyltoluols.

Es wurde bisher nur Dinitro- und Trinitro-p-Aethyltoluol dargestellt. während die Mononitro-Verbindung noch unbekannt war.

Paul Jannasch und Dickmann (B. 7. 1514) behandelten p-Aethyltoluol in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, wobei eine ölige Flüssigkeit, das Dinitro p-Aethyltoluol entstand.

Sie entwässerten dieselbe über Schwefelsäure, wobei sich aus dem Oel durchsichtige, fest zusammenhängende monokline Säulen oder Tafeln ausschieden, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 52° besaßen. Das die krystallisierte Dinitroverbindung begleitende Oel bestimmten Jannasch und Dickmann als eine isomere Dinitroverbindung. Die beiden Dinitro-p-Aethyltoluole lieferten bei weitergehender Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure die nämliche, bei 92° schmelzende Trinitroverbindung. Das Trinitro p-Aethyltoluol ist in kaltem Alkohol schwer löslich, dagegen leichter in heißem und krystallisiert daraus in kurzen, harten, sternförmig gelagerten Prismen.

Glinzer und Fittig (Ann. 136. 314) erhielten die Trinitroverbindung durch fortgesetztes Erwärmen des p-Aethyltoluols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erschien das Produkt in Form rhomboedrischer Tafeln vom Schmelzpunkt 92° .

Darstellung von Mononitro-p-Aethyltoluol.

Versuch I.

Zur Nitrierung wurden 20 g p-Aethyltoluol verwendet und die Reaktion in einem weithalsigen Kolben aus Jenaer Glas ausgeführt.

Das Nitriersäuregemisch bestand aus:

107 g Salpetersäure spec. Gew. 1,456	} spec. Gew. der Mischung
122 g Schwefelsäure spec. Gew. 1,842	

Zur Nitrierung wurden 45 g dieser Nitriersäure verbraucht.

Das Säuregemisch wurde sehr langsam durch einen Tropftrichter unter starker Kühlung und stetigem Umrühren zu dem p-Aethyltoluol gegeben. 45 g dieser Säure wurden innerhalb 2 Stunden zugesetzt, wobei die Temperatur nicht über $+5^{\circ}$ stieg. Die Oelschicht war anfangs gelb gefärbt und es entwickelten sich nur schwach Salpetersäuredämpfe. Nachdem alle Nitriersäure verbraucht war, wurde die Temperatur der Mischung langsam auf $+20^{\circ}$ erhöht und weitere 2 Stunden turbiniert. Die anfangs gelbe Oelschicht färbte sich dabei rot und es entwickelten sich reichliche Mengen nitroser Dämpfe. Nach

Beendigung des Prozesses wurde die Rückstandsäure von der Nitrierschicht mittels Scheidetrichter getrennt, letztere mehrmals mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der Säurereste ausgeschüttelt. Das Oel wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, sodann mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Schließlich wurde der Aether abgedampft und das Oel im Vakuum überdestilliert, um unverändertes Aethyltoluol und eventuell entstandene höhere Nitroprodukte darin nachzuweisen.

Die Destillation wurde bei 28 mm Druck vorgenommen. Anfangs ging ausschließlich unangegriffenes p-Aethyltoluol über, die Hauptmenge folgte zwischen 139°—145°. Bei mehrmaliger Wiederholung der Fraktionierung wurde der Siedepunkt des Oeles constant zwischen 143°—145° gefunden.

Die Ausbeute betrug 22 g Nitroverbindung, d. i. 79,5% der Theorie.

Verbrennung des Nitro-p-Aethyltoluols.

Angewandte Substanz 0.1036 g

Abgelesenes Stickstoff-Volumen 8 ccm bei 710 mm Druck und einer Temperatur von 14° C

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$

8.4 % N

Gefunden

8.44% N

Bei diesem Versuch entstanden zwar keine Di- und Trinitroverbindungen doch war auch die Ausbeute an Mononitroverbindung nicht sehr günstig, indem viel p-Aethyltoluol unangegriffen blieb.

Es wurde deshalb versucht durch längere Einwirkung der Salpetersäure auf das p-Aethyltoluol und durch Erhöhung der Temperatur die Ausbeute zu vermehren.

Versuch II.

Zur Anwendung gelangten dieselben Mengen, wie beim vorhergehenden Versuch. Die Nitriersäure innerhalb 3 Stunden tropfenweise hinzugegeben, und die Temperatur dabei ständig unter + 5° C gehalten. Die Mischung wurde sodann weitere 5 Stunden turbinert und die Temperatur während dieser Zeit langsam auf 40° erhöht. Die Ausbeute an reinem Mononitroaethyltoluol betrug nach Destillation im Vakuum 24,5 g, d. i. 88.4% der theoretischen.

Unangegriffenes p-Aethyltoluol war in dem nitrierten Produkt noch in Spuren nachweisbar.

Versuch III.

Bei diesem Versuch sollte eine weitere Steigerung der Ausbeute durch Verwendung eines kleinen Ueberschusses von Nitriersäure und durch weitere Erhöhung der Reaktions-Temperatur erzielt werden.

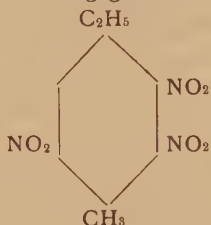
Zur Anwendung kamen 20 g p-Aethyltoluol, welche mit 47 g Nitriersäure behandelt wurden. Die Zugabe der Säure erfolgte innerhalb vier Stunden, die Temperatur wurde dabei auf $+ 5^{\circ}$ gehalten. Sodann wurde das Gemisch noch weitere sechs Stunden turbliniert und die Temperatur langsam bis 60° gesteigert. Bei dieser Nitrierung blieben nicht einmal Spuren von unverändertem p-Aethyltoluol zurück.

Die Ausbeute betrug nach Vakuumdestillation 26,5 g, d. i. 95,6% der theoretischen.

Eine Probe des Mononitro-p-Aethyltoluols wurde mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme weiter nitriert. Das ölige Nitrierprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei dasselbe momentan erstarrte.

Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 92° gefunden.

Der erhaltene Körper ist daher identisch mit dem von Jannasch und Dickmann, Glinzer und Fittig gefundenen Trinitro-p-Aethyltoluol.



Die Trinitroverbindung ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz 0,1644 g

Abgelesenes Stickstoff-Volumen: 24,4 ccm bei 726 m/m Druck und bei 16° C

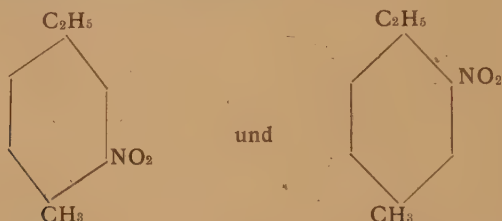
Berechnet für $C_9H_9N_3O_6$

N = 16,4%

Gefunden

N = 16,5%

Um die Lage der NO_2 Gruppe in Mononitro-p-Aethyltoluol zu bestimmen, wurde dasselbe zu Nitrotoluylsäure oxydiert, in der Hoffnung, durch Isolierung der isomeren Nitrotoluylsäure auf die Lage der NO_2 Gruppe schließen zu können. Nach der Theorie sollte die Nitrogruppe sich näher zur Methylgruppe anlagern, da die größere Aethylgruppe sterische Verhinderung ausüben wird. Es ist aber andererseits auch wahrscheinlich, daß die sterische Verhinderung der Aethylgruppe nicht groß genug sein wird, um ein Eintreten der NO_2 Gruppe, wenn auch in kleinem Maße in der Nähe der Aethylgruppe zu verhindern. Demnach ist das Entstehen zweier isomerer Mononitro-p-Aethyltoluole zu erwarten und zwar:



Bevor jedoch die Oxydation des Nitroparaethyltoluols vorgenommen werden konnte, mußte ein Einblick in die Natur der Nitrotoluylsäuren gewonnen werden. Dies geschah durch Oxydation von synthetisch dargestelltem Nitro-p-Xylol und vom Nitroxylol, welches direkt aus Steinkohlenteer gewonnen wurde.

Oxydation von Nitroxylol aus dem Steinkohlenteer zu Nitrotoluylsäure.

Beilstein und Kreusler (Ann. 144/163) beschreiben die Darstellung der Nitrotoluylsäure wie folgt:

Man verteilt in mehreren Kolben, die mit langen Kühlröhren versehen sind, ein Gemenge von 20 g Nitroxylol, 40 g Kaliumbichromat und 55 g Schwefelsäure, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und erhitzt über offener Flamme. Man sucht die Reaktion so schnell als möglich zu Ende zu bringen, keinesfalls läßt man dieselbe länger als 6 bis 8 Stunden dauern. Ein längeres Erhitzen hat meistens zur Folge, daß sich die Ausbeute an gebildeter Säure verringert. Man filtriert dann die Chromalaunlösung ab und destilliert die unlösliche,

zähe, grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung in einer kupfernen Blase. Dadurch wird nicht nur ein vollständiges Ausziehen der gebildeten Nitrotoluylsäure bewirkt, sondern man gewinnt auch die ansehnliche Menge des unangegriffen gebliebenen Nitroxyls wieder zurück. Die Sodalösung welche nitrotoluylsaures Natrium enthält, wird sodann mit Salzsäure versetzt, die dabei abgeschiedene Säure wird zur Reinigung in verdünnter Kalkmilch gelöst und aus stark verdünnter Lösung mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Die letzte Operation wird noch ein- oder zweimal wiederholt, bis die Säure den constanten Schmelzpunkt 211° zeigt.

Die Nitrotoluylsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als voluminöser flockiger Niederschlag erhalten. Aus heißen Lösungen fällt sie als weißes, lockeres krystallinisches Pulver. In kaltem Wasser ist dieselbe fast unlöslich und auch in siedendem Wasser löst sie sich nur äußerst schwer.

Die rohe Säure, welche durch Beilstein para-Nitrotoluylsäure genannt wird, wurde an Baryt gebunden und das Bariumsalz der fraktionierten Krystallisation unterworfen.

Aus dem löslichsten Anteil wurde eine, bei 198° schmelzende Säure (A) gewonnen. Die Säure aus dem weniger löslichen Bariumsalz wurde aus Wasser umkrystallisiert; hieraus ein schwerer löslicher Anteil (B) vom Schmelzpunkt 165° und aus dem Filtrat eine leichter lösliche Säure (C) vom Schmelzpunkt 145° gewonnen.

Ahrens (Z. 1869, 104) stellte aus dem Xylol des Steinkohlenteers drei Mononitrotoluylsäuren dar:

Die gewöhnliche vom Schmelzpunkt 190° , eine zweite, in derben monoklinen Prismen krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 220° und eine dritte in haarfeinen Nadeln krystallisierende vom Schmelzpunkt 217° — 218° .

Ahrens betrachtet die bei 190° schmelzende Säure als unzweifelhaft in die Parareiche gehörig und charakterisiert die sogenannte Beilstein'sche Paranitrotoluylsäure als Metanitrotoluylsäure. Ueber die Säuren vom Schmelzpunkt 220° und 217° gibt Ahrens keine nähere Auskunft.

Versuch I.

Ein Gemenge von 20 g Nitroxylol, 40 g doppelchromsaurem Kalium und 55 g Schwefelsäure wurde mit doppelten Volumen Wasser verdünnt und 7 Stunden lang erhitzt. Die gebildete Säure wurde mit Sodalösung ausgezogen und mit Salzsäure gefällt. Die Reinigung der Säure geschah nach der Methode von Beilstein und Kreußler (Ann. 144, 163). Die Säure wurde in verdünnter Kalkmilch gelöst und aus dem Kalksalze mit verdünnter Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Verfasser erhielt jedoch nicht die von Beilstein angegebene Säure vom Schmelzpunkt 211° , sondern eine Säure, die bei 220° zu schmelzen anfangt und erst bei 270° vollständig geschmolzen war. Es hatte sich wahrscheinlich neben Nitrotoluylsäure auch Nitroterephthalsäure gebildet.

Trotz mehrmaliger Wiederholung des Versuches wurde auf diesem Wege die Beilstein'sche Säure nicht erhalten, es wurde deshalb die Oxydation im folgenden Versuch auf andere Weise vorgenommen.

Versuch II.

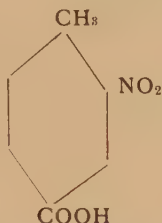
50 g Nitroxylol wurden in Eisessig gelöst und zum gelinden Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden 67 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessiglösung tropfenweise hinzugegeben. Nach 6 stündigem Erhitzen färbte sich die Lösung intensiv grün, woraus man auf das Ende der Reaktion schließen konnte.

Die überschüssige Essigsäure wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Nach einigen Stunden schied sich die Nitrotoluylsäure als farbloser Schlamm ab. Die Säure wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in Sodalösung gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Zwecks weiterer Reinigung wurde dieselbe sodann in Kalkmilch gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder abgeschieden. Diese Operation wurde zweimal wiederholt und die Säure endlich aus Wasser umkrystallisiert. Die gereinigte Säure stellte ein weißes, lockeres, krystallinisches Pulver dar und hatte den Schmelzpunkt 211° , war daher identisch mit der Beilstein'schen p-Nitrotoluylsäure. Um die Zusammensetzung der Säure näher zu untersuchen, wurde deren Bariumsalz dargestellt und dasselbe der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Dabei stellte sich heraus, daß die rohe Säure aus einem Gemisch von mehreren Isomeren besteht und es gelang, allerdings

nur durch mehr als fünfzigmaliges Umkrystallisieren des Bariumsalzes folgende Fraktionen zu isolieren:

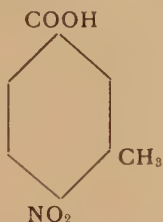
Fraktion I wurde aus dem schwerer löslichen Anteil gewonnen und fiel in Form derber Krusten von rein weißer Farbe aus. Das Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure vom Barium befreit, die freie Säure sodann aus Wasser umkrystallisiert und ihr Schmelzpunkt bei 189° — 190° gefunden.

Die Säure ist daher identisch mit der von Beilstein gefundenen 2 Nitro-p-Toluylsäure.



Fraktion II wurde aus dem leichter löslichen Anteil gewonnen, krystallisierte in feinen Nadeln und besaß eine schwach gelbliche Farbe.

Die Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 219° . Die Säure war daher identisch mit der von Jacobsen (B. 14. 2353) gefundenen 4. Nitrometa-Toluylsäure.



Verfasser fand auch eine dritte Säure, jedoch war deren Menge so gering, daß sie nicht näher untersucht werden konnte.

Die Hauptmenge, d. h. mehr als $\frac{2}{3}$ der rohen Säure bestand aus der Säure vom Schmelzpunkt 219° , welche unzweifelhaft der Metareihe angehört.

Vorliegende Untersuchung bestätigte auch die Tatsache, daß daß Xylol vom Steinkohlenteer hauptsächlich aus Metaxylol besteht,

welches durch Nitrierung in Nitro meta Xylol übergeht, welch letzteres durch Oxydation in Nitrometa-Toluylsäure verwandelt wird.

Die von Beilstein (Ann. 144/163) angegebenen Säuren vom Schmelzpunkt 165° und 144° konnten nicht isoliert werden, ebenso wenig die von Ahrens (Z 1869, 102) angegebene Säure vom Schmelzpunkt 220°.

Verbrennungen.

1) 4-Nitrometatoluylsäure.

Angewandte Menge: 0,2146 g

Gewogen: CO₂ 0,4158 g

„ H₂O 0,0756 g

Berechnet für C₈H₇NO₄:

Gefunden:

C = 53.03 %

C = 52.84 %

H = 3.86 %

H = 3.91 %

2) 2-Nitroparatoluylsäure.

Angewandte Menge: 0,1864 g

Gewogen: CO₂ 0,3611 g

„ H₂O 0,0648 g

Berechnet für C₈H₇NO₄:

Gefunden:

C = 53.03 %

C = 52.78 %

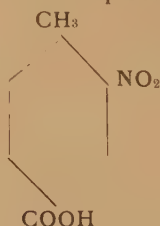
H = 3.85 %

H = 3.87 %

Oxydation von Nitro-p-Xylol.

20 g synthetisch dargestelltes und durch Fraktionierung gereinigtes Nitro-p-Xylol wurden in Eisessig gelöst, die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromsäure die ebenfalls in Eisessig gelöst war, oxydiert. Zur Reinigung der Säure wurde die bereits oben angeführte Methode angewandt.

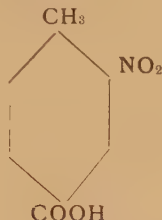
Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 190°. Dieselbe ist also identisch mit der 2. Nitro p-Toluylsäure.



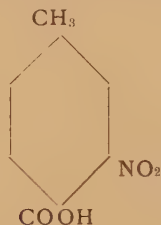
In heißem Wasser war dieselbe leicht löslich und krystallisierte daraus in Form großer Prismen.

Oxydation von Nitro p-Aethyltoluol zu Nitro-toluylsäure.

Wie schon früher erwähnt, sind nach der Theorie zwei isomere Mononitro p-Toluylsäuren möglich: Die 2. Nitro p-Toluylsäure



vom Schmelzpunkt 190°, welche von Beilstein (Ann. 144/168) und später von Landolph (B. 6. 937) durch Oxydation der Nitrocymole mittels Salpetersäure (Spez. Gew. 1,5) und die 3. Nitro p-Toluylsäure



vom Schmelzpunkt 161°, welche von Niementowsky und Rosansky (B. 21. 1992) synthetisch aus O-Nitro p-Tolunitril dargestellt wurde.

Verfasser beabsichtigte nun, die beiden isomeren Nitrotoluylsäuren durch Oxydation von Nitro p-Aethyltoluol und fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze der Nitrotoluylsäuren zu gewinnen. Obwohl nun aus bereits früher (vgl. S. 24) nahegelegten Gründen die Existenz zweier isomerer Nitrotoluole und demgemäß auch zweier isomerer Nitrotoluylsäuren sehr wahrscheinlich ist, gelang es trotzdem nicht, dieselben auf dem eingeschlagenen Wege zu isolieren. Die Oxydation erfolgte in analoger Weise, wie beim Nitroxylol. 9 g Nitro p-Aethyltoluol in Eisessiglösung wurden durch 6stündiges Erhitzen mit 25 g Chromsäure, die ebenfalls in Eisessig gelöst waren, oxydiert. Die Fällung und Reinigung der rohen Säure erfolgte auf die früher

(vgl. S. 27—28) angegebene Weise. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser hatte die rohe Säure den Schmelzpunkt 211°. Die Säure wurde zunächst an Baryt gebunden, die Bariumsalze sodann der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Es gelang, durch mehr als 40 maliges getrenntes Krystallisieren zwei Bariumsalze der Nitrotoluylsäuren zu isolieren, die verschiedene Löslichkeit und Krystallformen zeigten.

Aus dem schwerer löslichen Bariumsalz wurde eine Säure isoliert, welche in derben Prismen krystallisierte und den Schmelzpunkt 190° besaß, aus dem leichter löslichen Bariumsalz eine Säure, die in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 217° krystallisierte.

Die Säure vom Schmelzpunkt 190° stimmt also mit der Säure von Beilstein und Landolph überein; dagegen kann die Säure vom Schmelzpunkt 217° mit der Niementowsky'schen Säure nicht identisch sein. Leider konnte diese Säure nicht näher untersucht werden, denn die erhaltene Menge war so gering, daß sie nicht einmal zu einer Analyse hinreichte.

Verbrennung der Säure vom Schmelzpunkt 190°.

Angewandte Menge: 0,2062 g

Gewogen: CO₂ 0,3993 g

Gewogen: H₂O 0,0729 g

Berechnet für C₈H₇NO₄:

C = 53.03 %

H = 3.86 %

Gefunden:

C = 52.81 %

H = 3.92 %

Reduktion des Nitro p-Aethyltoluols zu Amido-p-Aethyltoluol.

Dieser Körper wurde bis jetzt noch nicht dargestellt. 44 g Nitro-p-Aethyltoluol wurden mit 262 g Zinnchlorür und 222 g conc. Salzsäure (entsprechend 220 g Sn Cl₂ und 80 g HCl) reduziert. Zur Abscheidung des freien Amins wurde die noch warme Lösung mit Wasser versetzt und so viel Natronlauge zugegeben, bis der Anfangs entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen war. Das Amin wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, aus der wässrigen Lösung mit Kochsalz ausgesalzen und endlich mit Aether aufgenommen. Nachdem die ätherische Lösung mit einem Stückchen Kali getrocknet war, wurde der Aether verdampft und das Amido p-Aethyltoluol fraktioniert destilliert. Nach mehrmaliger Wiederholung der Destillation wurde der Siedepunkt des Amins bei 226—228° gefunden.

Da das Amido p-Aethyltoluol sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck leicht zersetzt, war es geboten, das Amin betreffs Reinigung im Vakuum zu destillieren. Bei 84—86 mm Druck ging das Amin zwischen 152—158° über. Das Amido p-Aethyltoluol ist ein hellgelbes Oel, welches den charakteristischen Amingeruch besitzt.

Die Ausbeute an reinem Amido p-Aethyltoluol betrug 25 g, d. i. 69,5% der Theorie.

Das Amin gibt mit Chlorkalklösung eine gelbbraune Färbung, ein Unterschied vom Anilin, welches damit violett gefärbt wird. Das schwefelsaure Salz des Amins gibt ferner mit Bichromatlösung eine rötlich violette Färbung, während Anilin durch Bichromat blau gefärbt wird.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1362 g

Abgelesenes N Volumen bei 728 mm Druck und bei 16° C: V = 12.8.

Berechnet für $C_9H_{11}N$:

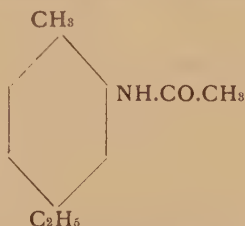
Gefunden:

N = 10.37 %

N = 10.4 %

Acetylamido p-Aethyltoluol.

3 g Amin wurden in einem kleinen mit Kühlrohr versehenen Rundkolben mit einem kleinen Ueberschuß der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, nämlich 4 g drei Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Als wasserentziehendes Mittel diente geschmolzenes Natriumacetat. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, worin es nach 2 tägigem Stehen erstarrte. Aus Alkohol krystallisierte das Acetylamido p-Aethyltoluol in Nadeln und hatte den Schmelzpunkt 106—107°.



Das Acetylamido p-Aethyltoluol ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

Verbrennung.

Angewandte Menge: 0,1844 g

Gewogen: CO_2 0,5027 g

Gewogen: HO_2 0,1422 g

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$:

74.57 % C

8.47 % H

Gefunden:

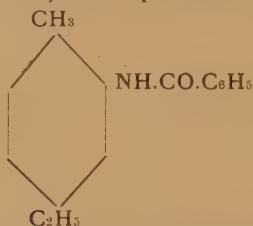
74.34 % C

8.56 % H

Benzoylamido p-Aethyltoluol.

Dieser Körper wurde bis jetzt noch nicht dargestellt. 3 g Amin wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt. Benzoylamino p-Aethyltoluol entstand sofort als krystallinischer Niederschlag. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 172—173° gefunden.

Das Benzoylamido p-Aethyltoluol.



ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin.

Verbrennung.

Angewandte Menge: 0,2236 g

Gewogen: CO_2 0,6574 g

Gewogen: H_2O 0,1368 g

Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$:

80.33 % C

7.11 % H

Gefunden:

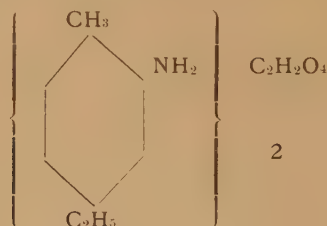
80.14 % C

6.79 % H

Oxalsaures Amido p-Aethyltoluol.

Das oxalsaure Salz des Amins wurde durch Versetzen mit Oxalsäure in geringem Ueberschuß erhalten.

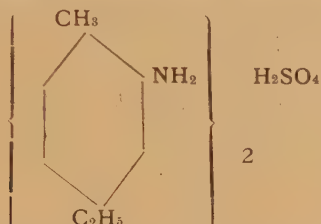
Aus Alkohol krystallisierte das Oxalat in schön ausgebildeten feinen Nadeln. Schmelzpunkt 166°.



ist wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol und kaum in Aether. Bei Gegenwart von freier Oxalsäure wird die Löslichkeit in Wasser bedeutend erhöht.

Schwefelsaures Amido p-Aethyltoluol.

Das schwefelsaure Salz des Amins wurde durch Erhitzen desselben mit conc. Schwefelsäure dargestellt. Seine Constitutionsformel ist:

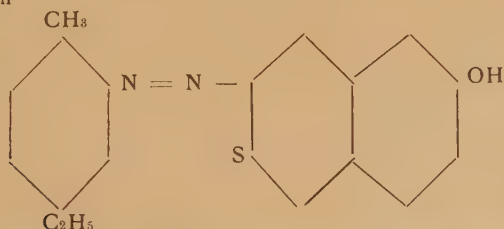


Es kristallisiert aus heißem Wasser in glänzenden, weißen, flachen Nadeln, löst sich leicht in heißem, mäßig in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und so gut wie gar nicht in Aether.

Darstellung eines Farbstoffes aus Monoamido p-Aethyltoluol und Schäffer'scher Säure.

3 g Amin in Form seines salzsauren Salzes wurde mit der theoretischen Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert. Zur Lösung der Diazoverbindung wurde die berechnete Menge Schäffer'sche Säure (4 g) gelöst in verdünnter Natronlauge, zugegeben. Sobald die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde sie mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden.

Der Farbstoff

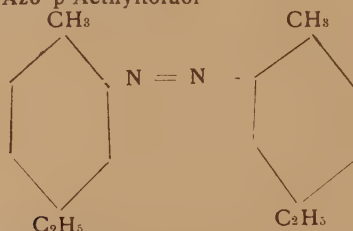


ist ein dunkelbrauner Körper von grobpulveriger Beschaffenheit.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes ließ sich das Auftreten eines phenolartig riechenden roten Zersetzungsproduktes nicht vermeiden. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei den höheren Homologen die Kuppelung der Diazoverbindung mit der Schäffer'schen Säure nicht stattfinden kann.

Azo p-Aethyltoluol und Hydrazo p-Aethyltoluol.

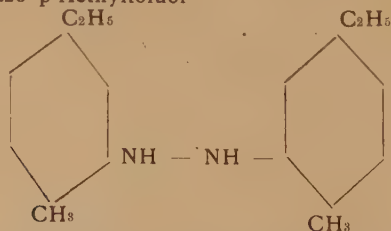
Die Darstellung von Azo p-Aethyltoluol erfolgte nach dem von Simonow (Z 14, 327) angegebenen Verfahren, indem Amido p-Aethyltoluol mit rotem Blutlaugensalz und Kali oxydiert wurde. Auf diese Weise wurde das Azo p-Aethyltoluol



als ein kirschrotes Oel erhalten, welches bei -21° fest wurde, jedoch bei Zimmertemperatur wieder in öligen Zustand überging.

Das Azo p-Aethyltoluol wurde in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Zink zu Hydrazo p-Aethyltoluol reduziert.

Das Hydrazo p-Aethyltoluol



fällt in farblosen Krystallen aus, welche sich in der Luft äußerst leicht zersetzen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei $158-160^{\circ}$.

Eine Verbrennung konnte wegen der leichten Zersetzlichkeit der Hydrazoverbindung nicht vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

1. Darstellung von p-Aethyltoluol nach der Fittig'schen Synthese aus p-Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium, wobei eine Ausbeute von 20.5 % erhalten wurde.
2. Durch Nitrierung von p-Aethyltoluol wurde das bisher noch unbekannte Mononitro p-Aethyltoluol gewonnen.
3. Um die Lage der NO_2 Gruppe in der Nitro p-Aethyltoluol zu bestimmen, wurde dasselbe zu Mononitrotoluylsäure oxydiert. Dabei wurden durch fraktionierte Krystallisation des Bariumsalzes der rohen Säure zwei Säuren isoliert, deren eine, die 2. Nitro p-toluylsäure den Schmelzpunkt 190° besaß, während der Schmelzpunkt der anderen Säure bei 217° lag. Letztere entstand in so geringer Menge, daß sie nicht näher untersucht werden konnte.
4. Um einen Einblick in die Natur der Nitrotoluylsäure zu gewinnen, wurde die Oxydation von Nitroxylol (aus Steinkohlenteer) vorgenommen, wobei folgende Nitrotoluylsäuren isoliert werden konnten. Die 4. Nitro-meta-toluylsäure vom Schmelzpunkt 219° deren Menge ungefähr $\frac{2}{3}$ Menge der rohen Säure (Schmelzpunkt 211°) beträgt, ferner die 2. Nitro p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 190° .
Es wurde auch eine dritte Säure isoliert, deren Menge jedoch so gering war, daß damit weitere Untersuchungen nicht angestellt werden konnten.
5. Reduktion des Nitro p-Aethyltoluols zu dem bisher nicht bekannten Monoamido p-Aethyltoluol aus welchem folgende Verbindungen dargestellt wurden:
 - a) Benzoylamido p-Aethyltoluol, Schmelzpunkt 172° .
 - b) Acetylamido p-Aethyltoluol, Schmelzpunkt $106-107^\circ$.
 - c) Oxalsäures Amido p-Aethyltoluol, Schmelzpunkt 166° .
 - d) Schwefelsäures Amido p-Aethyltoluol.

6. Durch Kuppelung der Diazoverbindung mittels Schäffer'scher Säure wurde ein brauner Farbstoff dargestellt.
7. Durch Oxydation von Amido p-Aethyltoluol mit rotem Blutlaugensalz und Natronlauge wurde das noch unbekannte Azo p-Aethyltoluol und hieraus durch Reduktion das Hydrazo p-Aethyltoluol erhalten.



